

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720131150116

UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于 SOD 骨架结构多孔材料的制备与表征

Synthesis and Characterization of Porous Materials with

SOD Topological Structure

曾 雪

指导教师姓名: 罗学涛 教授

专 业 名 称: 材料工程

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2016 年 5 月

Synthesis and Characterization of Porous Materials with SOD Topological Structure



A Thesis Presented for Master of Science
at Xiamen University

by

Xue Zeng

Advisor: Prof. Xuetao Luo

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

May 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学材料学院罗学涛教授)课题(组)的研究成果,获得(罗学涛教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(材料学院罗学涛教授课题组)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

具有特定拓扑结构的多孔材料是长期以来的研究热点。无机方钠石和有机-金属框架结构材料 ZIF-8 都是具有由 SOD 拓扑结构的多孔材料。由于 ZIF-8 的孔道结构比方钠石更加灵活, 所以其应用范围更为广泛, 在气体的吸附分离、有机物的催化降解方面都具有广阔前景。本论文研究了 SOD 骨架结构材料及其复合多孔材料的性质, 解释了这两类多孔材料的合成机制, 探究了不同因素对合成结果的影响, 具体从以下三个方面展开:

1、本文以廉价高岭土为原料合成方钠石分子筛, 通过不同的合成方法得到不同形貌、不同尺寸大小的方钠石分子筛, 并探究形貌对比表面积的影响。研究表明, 合成方钠石分子筛的最佳溶胶液成分比为: $1\text{Al}_2\text{O}_3:2.6\text{SiO}_2:22\text{Na}_2\text{O}:614\text{H}_2\text{O}$ 。添加十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 在一定温度下老化可以合成毛球状的方钠石, 相对于传统十二面棱形多面体形貌 $8.75\text{cm}^2/\text{g}$ 的比表面积, 其比表面积高达 $74.30\text{cm}^2/\text{g}$, 取得了突破性的成果。以期通过这部分实验, 研究 SOD 拓扑结构的特性, 为下一步研究 ZIF-8 及其复合物奠定基础;

2、在方钠石分子筛表面上原位生长 ZIF-8。利用聚丙烯酰胺 (PMA) 作为大分子有机模板剂, 控制合成了中空结构的方钠石分子筛, 然后在 ZIF-8 的先驱液中室温原位生长 ZIF-8 晶粒, 形成了核壳结构的介孔-微孔多级孔 Sodalite@ZIF-8 复合多孔材料。分析表明, 这种多级孔复合材料在 500°C 仍能保持良好的骨架结构。等温气体吸附/脱附分析表明, 中空结构的方钠石分子筛的比表面积为 $13.42\text{cm}^2/\text{g}$, 复合 ZIF-8 后比表面积达到了 $328.86\text{cm}^2/\text{g}$ 。复合 ZIF-8 克服了方钠石分子筛自身孔道尺寸过小的缺点;

3、采用绿色高效的超声合成法, 在静电纺丝 TiO_2 纤维表面上复合了一层 ZIF-8, 合成了异质结构的 $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ 复合纤维。对 TiO_2 与 ZIF-8 的界面结合方式进行了探讨, 傅里叶红外光谱测试发现在 508cm^{-1} 处出现了新吸收峰, 说明 ZIF-8 与 TiO_2 纤维两者之间通过化学键 N-Ti-O 连接。在光催化过程中, 这种特殊的结构能够有效降低光激发电子与空穴对的复合几率, 因此大大提高了其光催化效率。进行光催化降解 RhB 实验发现, $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ 复合纤维完全降解 RhB 所

用的时间为 24min，是相同实验条件下商用二氧化钛 P25 光催化降解时间的 1/2， $\text{TiO}_2/\text{ZIF-8}$ 复合纤维具有实际应用价值。

关 键 词：方钠石；ZIF-8；复合材料

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

For a long time, synthesis of porous materials with certain topological structures has been a hot subject researchers have been investigating. Inorganic sodalites and ZIF-8 with a metal-organic framework belong to SOD topological structure materials. Compared with sodalites, the structure of ZIF-8 is more flexible. Thus, ZIF-8 is more useful for gas adsorption/desorption and photocatalytic decomposition of organic pollutants. In this paper, the properties of porous materials with SOD skeleton structure were studied. The synthetic mechanism of the sodalite and ZIF-8 porous materials was analyzed systematically. Further more, effect of different factors on SOD structure synthesis was discussed. The study was mainly investigated on the following three aspects:

1、 Cheap kaolin was selected as the raw material to synthesis zeolite sodalites. Sodalites with different morphologies and size were synthesized by different synthetic methods. Then, the effect of different morphologies on specific surface area of the sodalites was investigated. Research shows that the optimal mole ratio of the chemical components in the gel-sol is: $1\text{Al}_2\text{O}_3:2.6\text{SiO}_2:22\text{Na}_2\text{O}:614\text{H}_2\text{O}$. When using cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as structure-directing agent, and aging under a certain temperature. Sodalites with wool ball morphology will be synthesized successfully. Compared with traditional sodalites with rhombic dodecahedron, the specific surface area of sodalites with wool ball morphology is $74.30\text{ cm}^2/\text{g}$, which is higher than the specific surface area of sodalites with rhombic dodecahedron ($8.75\text{ cm}^2/\text{g}$). This is a breakthrough progress in the specific surface area of sodalites. The research in this part aims to study the characteristics of SOD topology, and introduced the basis theory of ZIF-8 synthesis;

2、 Sodalite@ZIF-8 composites were synthesized by in situ growing ZIF-8 on the surface of sodalites. Firstly, synthesized the hollow structure sodalite by using macromolecular polyacrylamide (PMA) as structure-directing agent. Secondly, added

the resulting sodalite into the pioneer solution of ZIF-8 at room temperature. And finally sodalite@ZIF-8 with core-shell structure were generated, which contained mesoporous-microporous hierarchical pore. Analysis indicates that the sodalite@ZIF-8 composites with hierarchical structure has good thermal stability up to 500°C. Isothermal nitrogen adsorption/stripping experiments show that specific surface area of the hollow sodalite is 13.42 cm²/g and specific surface area of the sodalite@ZIF-8 composites is 328.86 cm²/g;

3、Surface of electrostatic spinning TiO₂ fibers was covered with a ZIF-8 layer to obtain the heterostructure ZIF-8/TiO₂ composite fibers. The synthetic method was sonochemical synthesis, which is a environmental-friendly and high-efficiency synthesis method. The interface between TiO₂ and ZIF-8 was discussed in this paper. The Fourier infrared spectrum testing found that a new absorption peak appeared in the 508 cm⁻¹, corresponding to the N-Ti-O bond. This phenomenon illustrates that ZIF-8 and TiO₂ fiber were connected by chemical bonding. This special structure can effectively reduce the recombination of electrons and holes in photocatalytic process. This can greatly improve the photocatalytic efficiency. Photocatalytic degradation of RhB found that the completely RhB degradation time of TiO₂/ZIF-8 composite fiber was 24 min, which is 1/2 of the completely RhB degradation time of commercial P25 TiO₂ under the same experimental conditions.

Key words: Sodalite; ZIF-8; Composites

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 文献综述	1
1.1 沸石骨架结构材料简述.....	1
1.1.1 沸石分子筛（Zeolite）概述	1
1.1.2 沸石分子筛的骨架结构.....	1
1.1.3 沸石分子筛的制备方法.....	3
1.2 方钠石的研究与发展	5
1.2.1 方钠石分子筛简介.....	5
1.2.2 高岭土为原料合成方钠石.....	5
1.2.3 方钠石分子筛的应用前景.....	6
1.3 类 SOD 骨架结构材料 ZIF-8 的研究与发展.....	7
1.3.1 ZIF-8 骨架结构简介	7
1.3.2 ZIF-8 的合成方法	9
1.3.3 ZIF-8 及其复合物的性质与应用	10
1.4 本论文研究意义及主要研究内容.....	14
1.4.1 研究背景及意义.....	14
1.4.2 研究内容.....	14
第二章 方钠石分子筛的合成与表征	16
2.1 概述	16
2.2 实验部分	16
2.2.1 实验试剂及测试仪器.....	16
2.2.2 实验流程.....	18
2.3 不同条件对合成方钠石分子筛的影响.....	19
2.3.1 不同碱量对合成方钠石分子筛的影响.....	19
2.3.2 不同晶化温度对合成方钠石分子筛的影响.....	22
2.3.3 不同模板剂对合成方钠石分子筛的影响.....	24

2.4 方钠石分子筛形貌控制合成与氮气吸附性能表征.....	27
2.4.1 控制合成方钠石分子筛.....	27
2.4.2 结果表征与分析.....	28
2.5 本章小结.....	31
第三章 Sodalite@ZIF-8 复合材料的合成与表征	32
3.1 概述.....	32
3.2 实验部分.....	32
3.2.1 实验试剂及测试仪器.....	32
3.2.2 核壳结构 Sodalite@ZIF-8 合成	33
3.3 实验结果与讨论.....	33
3.3.1 Sodalite@ZIF-8 核壳结构的分析	33
3.3.2 Sodalite@ZIF-8 性能探究	37
3.4 本章小结.....	39
第四章 TiO₂/ZIF-8 复合纤维的合成与表征.....	41
4.1 概述.....	41
4.2 实验部分.....	42
4.2.1 实验试剂及测试仪器.....	42
4.2.2 静电纺丝制备 TiO ₂ 纤维	43
4.2.3 超声合成 TiO ₂ /ZIF-8 复合纳米纤维	44
4.2.4 结构表征方法.....	44
4.2.5 罗丹明光催化降解实验.....	45
4.3 实验结果与讨论.....	45
4.3.1 TiO ₂ /ZIF-8 纳米纤维的结构表征.....	45
4.3.3 TiO ₂ /ZIF-8 复合异质结构的形成机理.....	50
4.3.4 TiO ₂ /ZIF-8 的光催化性探究.....	54
4.4 光催化降解 RhB 机理探究	57
4.5 本章小结.....	58
第五章 结论与展望	60
5.1 结论.....	60
5.2 展望	61

参 考 文 献	63
硕 士 期 间 的 成 果	71
致 谢	73

厦门大学博士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.	III
Chapter 1 Literature Review	1
1.1 Introduction of Skeleton Structure Materials.....	1
1.1.1 Brief introduction of zeolites	1
1.1.2 Skeleton structure of zeolites	1
1.1.3 Preparation method of zeolites.....	3
1.2 Research and Development of Zeolite Sodalites.....	5
1.2.1 Brief introduction of Sodalites.....	5
1.2.2 Synthesis of Sodalites by Kaolin raw materials.....	5
1.2.3 Application and development of Sodalites	6
1.3 Research and Development of ZIF-8 with SOD Type Skeleton Structure	7
1.3.1 Brief introduction of ZIF-8 Skeleton structure	7
1.3.2 Preparation method of ZIF-8	9
1.3.3 Properties and applications of ZIF-8 and its composites	10
1.4 Significance and Content of the Research.....	14
1.4.1 Background and significance	14
1.4.2 Researchin contents	14
Chapter 2 Synthesis and Characteration of Sodalites.....	16
2.1 Brief Introduction.....	16
2.2 Experimental Process.....	16
2.2.1 Experiment reagent and test instrument.....	16
2.2.2 Experiment process	18
2.3 Effects of Different Conditions on The Synthesis of Sodalite.....	19
2.3.1 Effect of different alkalinity.....	19
2.3.2 Effect of different crystallization temperature	22
2.3.3 Effect of different template	24

2.4 Controlled Synthesis of Sodalites and Their Performance of Nitrogen Adsorption.....	27
2.4.1 Controlled synthesis of sodalites	27
2.4.2 Characterization and analysis	28
2.5 Chapter Summary	31
 Chapter 3 Synthesis and Charateration of Sodalite@ZIF-8 Composites.....	 32
3.1 Brief Introduction.....	32
3.2 Experimental Process.....	32
3.2.1 Experiment reagent and test instrument.....	32
3.2.2 Synthesis of sodalite@ZIF-8 with core-shell structure.....	33
3.3 Results and Discussion	33
3.3.1 Analysis of sodalite@ZIF-8 core-shell structure	33
3.3.2 Exploration of the sodalite@ZIF-8 properties	37
3.4 Chapter Summary	39
 Chapter 4 Synthesis and Charateration of TiO₂/ZIF-8 Composite Nanofibers.....	 41
4.1 Brief Introduction.....	41
4.2 Experimental Process.....	41
4.2.1 Experiment reagent and test instrument.....	42
4.2.2 Synthesis of TiO ₂ nanofiber by electrostatic spinning	43
4.2.3 Sonochemical synthesis of TiO ₂ /ZIF-8 composite nanofibers.....	44
4.2.4 Structural characterization methods.....	44
4.2.5 Photocatalytic degradation of Rhodamine B	44
4.3 Results and Discussion	45
4.3.1 Structural characterization of TiO ₂ /ZIF-8 nanocoposites	45
4.3.3 Formation mechanism of TiO ₂ /ZIF-8 heterostructure.....	50
4.3.4 Photocatalytic properties of TiO ₂ /ZIF-8	54
4.4 Mechanism of Photocatalytic Degradation of RhB	57
4.5 Chapter Summary	58

Chapter 5 Conclusion and Prospect.....	60
5.1 Conclusion.....	60
5.2 Prospect	61
Reference.....	63
Publications in the Master Degree Duration	71
Acknowledgements.....	73

第一章 文献综述

1.1 沸石骨架结构材料简述

1.1.1 沸石分子筛（Zeolite）概述

瑞典科学家 Axel Cronstedt^[1]在 1756 年首次提到了沸石分子筛，他发现辉沸石矿物在水中受热时会产生“发泡”现象，他将这类矿物命名为“沸石”。自然界中发现的这类多孔材料是在火山活动产生的高温高压环境下生成的。从 20 世纪四十年代起，成千上万的沸石分子筛通过水热法合成出来，目前商用的沸石分子筛主要来自于实验室合成硅铝沸石分子筛，其晶格结构由 SiO_4^{4-} 四面体与 AlO_4^{5-} 四面体以共角的方式连接而成，属于典型的无机多孔材料。

目前，学者们已经探明有 229 种不同骨架结构的沸石分子筛存在，不仅仅是 SiO_4^{4-} 四面体和 AlO_4^{5-} 四面体，元素周期表中的其他元素也可以构筑整个沸石分子筛骨架结构。理论研究已表明数百万计的其他结构沸石分子筛也可以通过已经探明的这些结构来重组构筑，预示了沸石分子筛在设计新功能多孔材料领域具有巨大的前景。沸石分子筛被广泛使用在商用领域，他们最常被用作离子交换剂，去除硬水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。其次，在石油冶炼工业领域，沸石分子筛也是石油的催化裂解（FCC）和加氢裂化（HC）的优良催化剂。除此之外，沸石分子筛还可用作吸附剂，土壤改良剂，园艺营养缓释剂，除味剂，污染水体中的放射性同位素选择去除剂。沸石分子筛在水中的稳定性和纯度是研究的重点。

1.1.2 沸石分子筛的骨架结构

微孔沸石分子筛的孔径尺寸在 0.3nm~2.0nm 之间，由初级结构单元 SiO_4^{4-} 四面体或和 AlO_4^{5-} 四面体构筑成典型三维骨架结构。共用氧原子连接连接在初级结构单元之间，形成的多元环或笼称为次级结构单元。次级结构单元通过不同的方式连接，可以形成多种结构各异的沸石分子筛。按照沸石分子筛的孔道窗口和孔径尺寸可以将他们分类为：小孔分子筛（八元环孔道窗口，例如 LTA 骨架结构），中孔分子筛（十元环孔道窗口，例如 ZSM-5 分子筛），大孔分子筛（十二元环孔道窗口，例如 FAU 骨架结构），常见的沸石分子筛骨架结构见图 1.1。

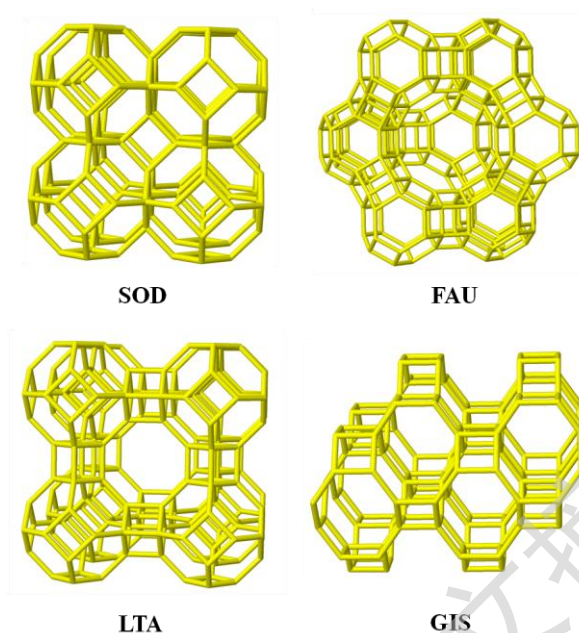


图 1.1 常见的沸石分子筛骨架结构

根据国际沸石协会（The International Zeolite Association, IZA）分类的沸石分子筛骨架结构类型和晶格数据，将这四种常见沸石分子筛的详细晶格数据记录于表 1.1 所示中。

表 1.1 几种常见沸石分子筛的晶体学数据

分子筛	拓扑单元	理想晶胞组成	空间群	晶胞常数	孔径大小
Sodalite	SOD	$\text{Na}_6[(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{24}]$	$P-43m$	$a=8.870\text{\AA}$	2.6\AA
NaX	FAU	$\text{Na}_{86}[(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106})\text{O}_{384}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	$Fd-3m$	$a=24.7\text{\AA}$	$9\sim 10\text{\AA}$
NaA	LTA	$\text{Na}_{96}[(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96})\text{O}_{384}] \cdot 216\text{H}_2\text{O}$	$Fm-3c$	$a=24.61\text{\AA}$	4.2\AA
NaP	GIS	$\text{Na}_6[(\text{Al}_6\text{Si}_{10})\text{O}_{32}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	$I4/amd$	$a=10.01\text{\AA}$	3.5\AA

注：这四种沸石分子筛均为立方晶系

Meier 和 Smith 等^[2]提出，分子筛的骨架结构中多面体的多元环可以确定他们的笼状结构单元。例如，六个四元环与八个六元环可以组成典型的 SOD 笼。不同分子筛可能含有一样的笼状结构单元。换言之，不同的分子筛骨架结构可以由相同的笼状结构单元通过不同连接方式构建而成。SOD 笼基本结构单元就可以构成多种骨架结构，通过自身共面连接成方钠石；通过双六元环连接成 NaX

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.